

PCT/JP03/00075

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

06.02.03

REC'D 04 APR 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 8月 9日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-232838

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-232838 ]

出 願 人  
Applicant(s):

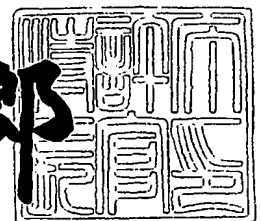
三菱マテリアル株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3018061

【書類名】 特許願

【整理番号】 P5949

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22C 19/05

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県北本市下石戸下 4 7 6 三菱マテリアル株式会社  
                                非鉄材料技術研究所内

    【氏名】 菅原 克生

【特許出願人】

    【識別番号】 000006264

    【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100076679

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 富田 和夫

【選任した代理人】

    【識別番号】 100094824

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鴨井 久太郎

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 009173

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9708620

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%で、Cr：28超～34%未満、W：0.1超～1.0%未満、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

【請求項2】 質量%で、Cr：28超～34%未満、W：0.1超～1.0%未満、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、

さらに、Nb：1.0超～6%を含有し、  
残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

【請求項3】 質量%で、Cr：28超～34%未満、W：0.1超～1.0%未満、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、

さらに、Mo：0.01～0.5%未満、Hf：0.01～0.1%の1種または2種を含有し、  
残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

【請求項4】 質量%で、Cr：28超～34%未満、W：0.1超～1.0%未満、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、

さらに、Fe：0.1～10%、Si：0.01～0.1%の1種または2種を含有し、

残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

【請求項5】質量%で、Cr：28超～34%未満、W：0.1超～1.0%未満、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、

さらに、Nb：1.0超～6%を含有し、

さらに、Mo：0.01～0.5%未満、Hf：0.01～0.1%の1種または2種を含有し、

残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

【請求項6】質量%で、Cr：28超～34%未満、W：0.1超～1.0%未満、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、

さらに、Nb：1.0超～6%を含有し、

さらに、Fe：0.1～10%、Si：0.01～0.1%の1種または2種を含有し、

残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

【請求項7】質量%で、Cr：28超～34%未満、W：0.1超～1.0%未満、Mg：0.001～0.05%、N：0.001～0.04%、Mn：0.05～0.5%を含有し、

さらに、Mo：0.01～0.5%未満、Hf：0.01～0.1%の1種または2種を含有し、

さらに、Fe：0.1～10%、Si：0.01～0.1%の1種または2種を含有し、

残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0

.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

【請求項8】質量%で、Cr:28超～34%未満、W:0.1超～1.0%未満、Mg:0.001～0.05%、N:0.001～0.04%、Mn:0.05～0.5%を含有し、

さらに、Nb:1.0超～6%を含有し、

さらに、Mo:0.01～0.5%未満、Hf:0.01～0.1%の1種または2種を含有し、

さらに、Fe:0.1～10%、Si:0.01～0.1%の1種または2種を含有し、

残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有することを特徴とする無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金。

【請求項9】請求項1、2、3、4、5、6、7または8に記載の組成を有するNi基合金からなることを特徴とする超臨界水プロセス反応装置用部材。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【産業上の利用分野】

この発明は、無機酸を含む超臨界水環境下において優れた耐応力腐食割れ性を有するNi基合金およびこのNi基合金からなる超臨界水プロセス反応装置用部材に関するものであり、特に、産業廃棄物として処分が困難なPCBやダイオキシン等の有機系有害物質を分解・酸化することによって生じる塩酸などの塩素含有無機酸を含む超臨界水環境下での優れた耐応力腐食割れ性を有するNi基合金およびこのNi基合金からなる超臨界水プロセス反応装置用部材に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

臨界点を越える温度/圧力下にある水（具体的には374℃/22.1MPaを越える温度/圧力下にある水）を超臨界水と呼んでおり、超臨界水は多様な物質

を溶解する特性があり、この超臨界状態の水は非凝縮性の高密度ガス状態となり、常温では極めて溶解度が小さい無極性あるいは弱極性の物質（例えば、炭化水素化合物や気体）でも完全に溶解し、さらに酸素を加えることで、溶解した物質を酸化・分解させることができると言われている。

#### 【0003】

そこで、産業廃棄物として処分が困難なPCBやダイオキシン等の有機系有害物質を含む廃棄物を処分するために、これら難分解性の有機系有害物質を超臨界水に完全に溶解させ、さらに酸素を加えて有機系有害物質が超臨界水中で反応させることにより二酸化炭素、水のほかに塩酸などの無害物質に酸化分解して無害化する試みが成されている。このプロセスは、従来の焼却による処分方法と比べて、閉鎖系内で処理が可能のために排出物による環境汚染の恐れがなくなる。

#### 【0004】

かかる超臨界水を反応溶媒として利用してPCBやダイオキシン等の有機系有害物質を分解・酸化して無害化すると、高温・高圧（400～650℃、22.1～80MPa）の超臨界水中において分解・酸化後に生成された塩酸などの塩素を含む無機酸と高濃度の酸素が共存する環境が生成され、有機系有害物質を無害化する装置における材料にはこうした塩素を含む無機酸と高濃度の酸素を含有する超臨界水環境下での耐食性が必要となる。

#### 【0005】

そのため、超臨界水を使用したプロセス反応装置に使用される金属材料には、高耐食性で知られるNi基耐食合金がプロセス反応装置材料として候補にあげられている。例えば、インコネル（商品名）625（ASTM UNS N06625で規定されており、その成分組成は、例えば、質量%でCr：21.0%、Mo：8.4%、Nb+Ta：3.6%、Fe：3.8%、Co：0.6%、Ti：0.2%、Mn：0.2%を含有し、残部：Ni+不可避不純物からなる）やハステロイ（商品名）C-276（ASTM UNS N10276で規定されており、その成分組成は、例えば、質量%でCr：15.5%、Mo：16.1%、W：3.7%、Fe：5.7%、Co：0.5%、Mn：0.5%を含有し、残部：Ni+不可避不純物からなる）などのNi基耐食合金が使用されている。

最近では、Cr含有量のさらに高いハステロイ（商品名）G-30（ASTM UNS N06030で規定されており、その成分組成は、例えば、質量%でCr: 28.7%、Mo: 5.0%、Mn: 1.1%、Fe: 14.6%、Cu: 1.8%、W: 2.6%、Co: 1.87%を含有し、残部: Ni+不可避不純物からなる）といったNi-高Cr型耐食合金が使用されている。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

これら従来のNi基合金は、板または管に成形して加工素材を作製し、この加工素材にさらに圧延または曲げなどの成形加工を施してしてプロセス反応装置の容器または配管に仕上げられる。このようにして仕上げられた容器または配管は成形加工により作製されるためにいずれも内部応力および内部歪が残留している。

ところが、従来のNi基耐食合金のうちインコネル625やハステロイC-276は、内部応力・内部歪みが残留した状態で塩酸などを含む超臨界水に接触させると応力腐食割れが発生し、そのために有機系有害物質を無害化するプロセス反応装置における容器および配管などに使用して長期間操業することは困難であった。

また、ハステロイ（商品名）G-30は、塩酸を含む超臨界水に対する応力腐食割れ発生は操業初期には見られないが、相安定性が不十分であるために、使用温度（400～650℃）において相変態が徐々に進行してしまい、この状態で高温・高圧の超臨界水中環境下のような応力場が発生すると応力腐食割れが発生することから長期間操業するプロセス反応装置の素材として適当ではない。

#### 【0007】

##### 【課題を解決する手段】

そこで、本発明者らは、無機酸含有超臨界水環境下でも応力腐食割れの発生することなく、さらに使用温度（400～650℃）で長時間保持しても相安定性が優れるために相変態の進行が抑制されて無機酸含有超臨界水環境下において十分な耐応力腐食割れ性を示すNi基合金を開発し、このNi基合金を使用して無機酸含有超臨界水環境下でも長期間操業することができる超臨界水プロセス反応装置用部材を得るべく鋭意研究を行った。その結果、

(イ) 質量% (以下、%は質量%を示す) で、Cr : 28超～34%未満、W : 0.1超～1.0%未満、Mg : 0.001～0.05%、N : 0.001～0.04%、Mn : 0.05～0.5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有するNi基合金は、無機酸含有超臨界水環境、特に塩素を含む無機酸含有超臨界水環境において耐応力腐食割れ性に優れかつ相安定性に優れているところから使用温度(400～650℃)に長時間保持しても相変態の進行が抑制されて応力腐食割れがなく、このNi基合金を超臨界水を使用した有機系有害物質を無害化する装置におけるプロセス反応容器材に使用すると長期操作が可能となる、

(ロ) 前記(イ)記載の組成を有するNi基合金に、さらにNb : 1.0超～6%を添加すると耐応力腐食割れ性が一層向上する、

(ハ) 前記(イ)記載の組成を有するNi基合金に、さらに、Mo : 0.01～0.5%未満、Hf : 0.01～0.1%の1種または2種を添加すると、耐応力腐食割れ性が一層向上する、

(ニ) 前記(イ)記載の組成を有するNi基合金に、さらに、Fe : 0.1～10%、Si : 0.01～0.1%の1種または2種を添加すると、強度が一層向上する、などの研究結果が得られたのである。

#### 【0008】

この発明は、かかる研究結果に基づいてなされたものであって、

(1) Cr : 28超～34%未満、W : 0.1超～1.0%未満、Mg : 0.001～0.05%、N : 0.001～0.04%、Mn : 0.05～0.5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(2) Cr : 28超～34%未満、W : 0.1超～1.0%未満、Mg : 0.001～0.05%、N : 0.001～0.04%、Mn : 0.05～0.5%を含有し、

さらに、Nb : 1.0超～6%を含有し、

残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0



.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(3) Cr: 28超~34%未満、W: 0.1超~1.0%未満、Mg: 0.01~0.05%、N: 0.001~0.04%、Mn: 0.05~0.5%を含有し、

さらに、Mo: 0.01~0.5%未満、Hf: 0.01~0.1%の1種または2種を含有し、

残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(4) Cr: 28超~34%未満、W: 0.1超~1.0%未満、Mg: 0.01~0.05%、N: 0.001~0.04%、Mn: 0.05~0.5%を含有し、

さらに、Fe: 0.1~10%、Si: 0.01~0.1%の1種または2種を含有し、

残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(5) Cr: 28超~34%未満、W: 0.1超~1.0%未満、Mg: 0.01~0.05%、N: 0.001~0.04%、Mn: 0.05~0.5%を含有し、

さらに、Nb: 1.0超~6%を含有し、

さらに、Mo: 0.01~0.5%未満、Hf: 0.01~0.1%の1種または2種を含有し、

残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(6) Cr: 28超~34%未満、W: 0.1超~1.0%未満、Mg: 0.01~0.05%、N: 0.001~0.04%、Mn: 0.05~0.5%を

含有し、

さらに、Nb : 1.0超～6%を含有し、

さらに、Fe : 0.1～10%、Si : 0.01～0.1%の1種または2種を含有し、

残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(7) Cr : 28超～34%未満、W : 0.1超～1.0%未満、Mg : 0.001～0.05%、N : 0.001～0.04%、Mn : 0.05～0.5%を含有し、

さらに、Mo : 0.01～0.5%未満、Hf : 0.01～0.1%の1種または2種を含有し、

さらに、Fe : 0.1～10%、Si : 0.01～0.1%の1種または2種を含有し、

残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(8) Cr : 28超～34%未満、W : 0.1超～1.0%未満、Mg : 0.001～0.05%、N : 0.001～0.04%、Mn : 0.05～0.5%を含有し、

さらに、Nb : 1.0超～6%を含有し、

さらに、Mo : 0.01～0.5%未満、Hf : 0.01～0.1%の1種または2種を含有し、

さらに、Fe : 0.1～10%、Si : 0.01～0.1%の1種または2種を含有し、

残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物として含まれるC量を0.05%以下に調整した組成を有する無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金、

(9) 前記(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)または(

8) に記載の組成を有する耐応力腐食割れ性に優れたNi基合金からなる超臨界水プロセス反応装置用部材、に特徴を有するものである。

【0009】

次に、この発明のNi基合金の合金組成における各元素の限定理由について詳述する。

【0010】

Cr、W：

塩酸が混入する超臨界水環境では、CrとWが同時に含有することにより耐応力腐食割れ性が著しく向上するが、その場合、Crは28%を越えて含有することが必要である。しかしCrが34%以上含有するとWとの組合せにおいて耐全面腐食性が低下することとなるのでCr含有量を28超～34%未満に定めた。一層好ましくは、28.5～33%未満である。

同様にWは0.1%を越えて含有することが必要であるが、1.0%以上含有するとCrとの組合せにおいて相安定性が劣化し、耐応力腐食割れ性が低下するので好ましくない。したがって、Wの含有量を0.1超～1.0%未満（一層好ましくは0.1超～0.5%）に定めた。

【0011】

N、MnおよびMg：

N、MnおよびMgを共存させることにより、相安定性を向上させることができる。すなわち、N、MnおよびMgは母相であるNi-fcc相を安定化させ、第2層を析出にくくする効果がある。しかし、Nの含有量が0.001%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.04%を超えて含有すると窒化物を形成し超臨界水環境下での耐食性が劣化するためNの含有量を0.001～0.04%（一層好ましくは、0.005～0.03%）とした。

同様に、Mnの含有量が0.05%未満では相安定化の効果はなく、一方、0.5%を超えて含有すると無機酸含有超臨界水環境における耐応力腐食割れ性が劣化するため、Mnの含有量を0.05～0.5%（一層好ましくは、0.1～0.4%）とした。

同様にMgも相安定性を向上させる成分であるが、その含有量が0.001%未

満では相安定化の効果はなく、一方、0.05%を超えて含有すると無機酸含有超臨界水環境における耐応力腐食割れ性が劣化するため、Mgの含有量を0.001~0.05%（一層好ましくは、0.010%~0.040%）とした。

#### 【0012】

Nb:

Nbは、特に塩酸を含む超臨界水環境での耐全面腐食性を一層向上させる効果があるので必要に応じて添加するが、その場合、1.0%を超えて含有することで効果を示すが、6%を超えて含有すると相安定性が劣化する。従って、この発明のNi基合金に含まれるNbは1.0超~6%に定めた。一層好ましくは1.1~3.0%未満である。

#### 【0013】

MoおよびHf:

MoおよびHfは特に塩酸を含む超臨界水環境での耐応力腐食割れ性を一層向上させる効果があるので必要に応じて添加するが、Moは0.01%を超えて含有することで効果を示すものの、0.5%以上含有すると相安定性が劣化するために無機酸含有超臨界水環境における耐応力腐食割れ性が劣化するので好ましくない。したがって、Moの含有量を0.01超~0.5%未満（一層好ましくは、0.1超~0.5%未満）とした。

同様にHfは0.01%以上含有することで効果を示すものの、0.1%を超えて含有すると無機酸含有超臨界水環境における耐応力腐食割れ性が劣化するので好ましくない。したがって、Hfの含有量を0.01%~0.1%（一層好ましくは、0.02~0.05%）とした。

#### 【0014】

FeおよびSi:

FeおよびSiは強度を向上させる効果があるので必要に応じて添加するが、Feは0.1%以上含有することで効果を示すものの、10%を超えて含有すると無機酸含有超臨界水環境における全面腐食に対する耐食性が劣化するので好ましくない。したがって、Feの含有量を0.1%~10%（一層好ましくは、0.5~4.0%）とした。

同様に Si は 0.01% 以上含有することで効果を示すものの、0.1% を超えて含有すると相安定性が劣化するために無機酸含有超臨界水環境における耐応力腐食割れ性が劣化するので好ましくない。したがって、Si の含有量を 0.01% ~ 0.1% (一層好ましくは、0.02 ~ 0.05%) とした。

## 【0015】

C :

C は不可避不純物として含まれるが、C が大量に含まれると結晶粒界近傍で Cr と炭化物を形成し、全面腐食に対する耐食性が劣化するので好ましくない。そのため、C の含有量は少ないほど好ましく、不可避不純物に含まれる C の含有量の上限を 0.05% と定めた。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

通常の高周波溶解炉を用いて溶解し鑄造して、表 1 ~ 4 に示される成分組成を有し、厚さ : 12 mm を有するインゴットを作製した。このインゴットを 1230 °C で 10 時間保持の均質化熱処理を施し、1000 ~ 1230 °C の範囲内に保持しながら、1 回の熱間圧延で 1 mm の厚さを減少させつつ、最終的に 5 mm 厚とし、さらに 1200 °C で 30 分間保持し水焼入れすることにより固溶化処理を施したのち、表面をバフ研磨することにより、本発明 Ni 基合金板 1 ~ 42、比較 Ni 基合金板 1 ~ 11 および従来 Ni 基合金板 1 ~ 3 を用意した。

これら本発明 Ni 基合金板 1 ~ 42、比較 Ni 基合金板 1 ~ 11 および従来 Ni 基合金板 1 ~ 3 に内部応力および内部歪を付与するために 20% の圧下率で冷間圧延し、それぞれ 4 mm 厚さの板を作製した。この板を切断して縦 : 4 mm、横 : 4 mm、高さ : 4 mm の寸法を有する立方体形状を有する固溶化材試験片を作製した。

さらに、無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に及ぼす相安定性の影響を評価するために、前記本発明 Ni 基合金板 1 ~ 42、比較 Ni 基合金板 1 ~ 11 および従来 Ni 基合金板 1 ~ 3 を 500 °C に 1000 時間保持の時効処理を施したのち、内部応力および内部歪を付与するために 20% の圧下率で冷間圧延してそれぞれ 4 mm 厚さの板を作製し、この板を切断して縦 : 4 mm、横 : 4 mm

m、高さ：4 mmの寸法を有する立方体形状を有する時効材試験片を作製した。

【0017】

次に、内側：チタン、外側：ハステロイC-276からなるチタン／ハステロイC-276の2重管をオートクレーブとした流通型の腐食試験装置を用意した。この流通型の腐食試験装置は、前記2重管の一端から高圧ポンプにより試験溶液を圧入し、管端に設けられたヒーターにより試験溶液を加熱することにより所定の腐食試験条件を形成し、もう一端から出た試験溶液は減圧弁を経てリザーバータンクに回収されるようになっている。

【0018】

流体温度：500℃、圧力：60MPa、溶存酸素量：800ppm（過酸化水素として添加）の超臨界水に塩酸：0.03mol/kgを混合した超臨界水を試験溶液として用意した。

この塩酸を混合した超臨界水は、PCBまたはダイオキシンを超臨界水で分解・酸化したときに生成されると予想される超臨界水溶液であり、以下、この塩酸含有超臨界水溶液をPCBまたはダイオキシン分解模擬液という。

前記PCBまたはダイオキシン分解模擬液を先に用意した流通型の腐食試験装置におけるチタン／ハステロイC-276の2重管に圧入し、2重管内部のPCBまたはダイオキシン分解模擬液が流量：6g/minで流れるように制御して無機酸含有超臨界水環境を形成し、この環境下において前記本発明Ni基合金板1～42、比較Ni基合金板1～11および従来Ni基合金板1～3からなる固溶化材試験片を100時間保持することにより試験片の表面における応力腐食割れの有無を確認し、その結果を表1～4に示した。

【0019】

さらに、無機酸含有超臨界水環境下での耐応力腐食割れ性に及ぼす相安定性の影響を評価するために、前記本発明Ni基合金板1～42、比較Ni基合金板1～11および従来Ni基合金板1～3からなる時効材試験片を上述の無機酸含有超臨界水環境に100時間保持することにより時効材試験片の表面における応力腐食割れの有無を確認し、その結果を表1～4に示した。

【0020】

【表 1】

Ni基 合金板	成分組成 (質量%) (残部: Niおよび不可避不純物)											PCBまたはダイオキシ ン分解模擬液による腐食 試験結果	
	Cr	W	Mg	N	Mn	Nb	Mo	Hf	Fe	Si	C#	固溶化材試 験片の応力 腐食割れ発 生の有無	時効材試験 片の応力腐 食割れ発生 の有無
本 発 明	1	28.3	0.32	0.015	0.007	0.23	-	-	-	-	0.02	無	無
	2	33.6	0.45	0.017	0.011	0.14	-	-	-	-	0.02	無	無
	3	31.6	0.11	0.015	0.020	0.28	-	-	-	-	0.01	無	無
	4	32.2	0.96	0.013	0.014	0.15	-	-	-	-	0.02	無	無
	5	30.4	0.48	0.001	0.013	0.18	-	-	-	-	0.02	無	無
	6	31.2	0.36	0.048	0.008	0.17	-	-	-	-	0.02	無	無
	7	30.7	0.55	0.017	0.001	0.18	-	-	-	-	0.02	無	無
	8	32.4	0.44	0.024	0.038	0.12	-	-	-	-	0.01	無	無
	9	33.2	0.36	0.026	0.025	0.05	-	-	-	-	0.02	無	無
	10	29.3	0.38	0.020	0.019	0.49	-	-	-	-	0.02	無	無
	11	30.2	0.44	0.012	0.011	0.18	1.3	-	-	0.15	0.021	0.02	無
	12	32.8	0.28	0.016	0.021	0.15	5.97	-	-	-	-	0.02	無
	13	31.1	0.36	0.030	0.024	0.12	2.5	-	-	-	-	0.02	無
	14	33.7	0.67	0.031	0.030	0.16	3.6	-	-	-	-	0.02	無

C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す

C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す

【0021】

【表 2】

Ni基 合金板	成分組成 (質量%) (残部: Niおよび不可避不純物)											PCBまたはダイオキシ ン分解模液による腐食 試験結果	
	Cr	W	Mg	N	Mn	Nb	Mo	Hf	Fe	Si	C#	固溶化材試 験片の応力 腐食割れ発 生の有無	時効材試験 片の応力腐 食割れ発生 の有無
15	28.3	0.32	0.015	0.007	0.23	4.5	-	-	-	-	0.02	無	無
16	31.1	0.36	0.030	0.024	0.12	2.1	0.02	-	-	-	0.02	無	無
17	33.7	0.67	0.031	0.030	0.16	-	0.48	-	-	-	0.01	無	無
18	32.2	0.96	0.013	0.014	0.15	-	0.15	-	-	-	0.02	無	無
19	30.4	0.48	0.001	0.013	0.18	-	0.23	-	-	-	0.02	無	無
20	31.2	0.36	0.048	0.008	0.17	-	0.34	-	-	-	0.02	無	無
21	34.8	0.34	0.026	0.017	0.38	2.9	-	0.01	-	-	0.02	無	無
22	34.8	0.17	0.028	0.021	0.18	-	-	0.09	-	-	0.03	無	無
23	33.2	0.36	0.026	0.025	0.05	-	-	0.03	-	-	0.02	無	無
24	29.3	0.38	0.020	0.019	0.49	-	-	0.05	-	-	0.02	無	無
25	30.2	0.44	0.012	0.011	0.18	-	-	0.07	-	-	0.02	無	無
26	32.5	0.27	0.030	0.006	0.26	-	0.21	0.02	-	-	0.02	無	無
27	31.1	0.45	0.032	0.029	0.22	-	-	-	0.14	-	0.02	無	無
28	30.1	0.49	0.021	0.013	0.11	-	-	-	9.88	-	0.02	無	無

C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す

【0022】



【表 3】

Ni基 合金板	成分組成 (質量%) (残部：Niおよび不可避不純物)											PCBまたはダイオキシ ン分解模擬液による腐食 試験結果	
	Cr	W	Mg	N	Mn	Nb	Mo	Hf	Fe	Si	C#	固溶化材試 験片の応力 腐食割れ発 生の有無	時効材試験 片の応力腐 食割れ発生 の有無
29	28.3	0.32	0.015	0.007	0.23	-	-	-	2.85	-	0.02	無	無
30	33.6	0.45	0.017	0.011	0.14	-	-	-	5.11	-	0.02	無	無
31	31.6	0.11	0.015	0.020	0.28	-	-	-	6.38	-	0.01	無	無
32	32.2	0.96	0.013	0.014	0.15	-	-	-	-	0.01	0.02	無	無
33	30.4	0.48	0.001	0.013	0.18	-	-	-	-	0.09	0.02	無	無
34	31.2	0.36	0.048	0.008	0.17	-	-	-	-	0.05	0.02	無	無
35	29.6	0.45	0.031	0.031	0.16	-	-	-	0.26	0.02	0.02	無	無
36	30.2	0.32	0.042	0.025	0.20	1.88	0.33	0.02	-	0.03	0.01	無	無
37	31.3	0.47	0.030	0.038	0.14	2.03	-	0.04	1.22	0.02	0.02	無	無
38	32.9	0.22	0.029	0.033	0.13	1.63	-	-	0.58	-	0.01	無	無
39	30.6	0.18	0.028	0.026	0.11	1.22	-	-	-	0.08	0.02	無	無
40	29.6	0.35	0.022	0.022	0.14	1.56	-	0.04	-	-	0.02	無	無
41	31.1	0.36	0.030	0.024	0.12	-	0.31	-	3.2	-	0.02	無	無
42	33.7	0.67	0.031	0.030	0.16	-	-	0.05	-	0.02	0.02	無	無

本発明

C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す

C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す

【0023】

【表 4】

Ni基 合金板	成分組成 (質量%) (残部：Niおよび不可避不純物)									PCBまたはダイオキシ ン分解機凝液による腐食 試験結果		備考	
	Cr	W	Mg	N	Mn	Mo	Fe	Si	C#	固溶化材試 験片の応力腐 食割れ発 生の有無	時効材試験 片の応力腐 食割れ発 生の有無		
比較	1	27.5*	0.56	0.019	0.034	0.25	-	-	-	0.02	有	有	-
	2	34.5*	0.85	0.016	0.031	0.22	-	-	-	0.02	無	無	全面腐食
	3	32.4	-*	0.015	0.032	0.16	-	-	-	0.01	有	有	-
	4	33.0	1.25*	0.018	0.022	0.28	-	-	-	0.02	無	有	-
	5	31.2	0.13	-*	0.012	0.39	-	-	-	0.02	無	有	-
	6	32.4	0.62	0.055*	0.015	0.21	-	-	-	0.02	有	有	-
	7	32.7	0.55	0.017	-*	0.18	-	-	-	0.02	無	有	-
	8	29.8	0.67	0.025	0.046*	0.38	-	-	-	0.01	有	有	-
	9	31.1	0.45	0.016	0.019	0.04*	-	-	-	0.01	無	有	-
	10	33.2	0.57	0.017	0.029	0.55*	-	-	-	0.02	有	有	-
	11	30.2	0.44	0.012	0.011	0.18	-	-	-	0.07*	無	有	-
従来	1	21.0	-	Co:0.6	0.2	8.4	3.8	-	-	有	有	有	-
	2	15.5	3.7	Co:0.5	0.5	16.1	5.7	-	-	有	有	有	-
	3	28.7	2.6	Co:1.87	1.1	5.0	14.6	Cu:1.8	-	無	有	有	-

C#は、不可避不純物として含まれるC量を示す。\*印はこの発明の範囲から外れている値であることを示す。

【0024】

表1～4に示された結果から、本発明Ni基合金板1～42は、固溶化材試験片も時効材試験片も、従来Ni基合金板1および2に見られるような応力腐食割れ

の発生がなく、したがって耐応力腐食割れ性が優れていることが分かる。しかし、この発明から外れた成分組成を有する比較Ni基合金板1～11の固溶化材試験片および時効材試験片の少なくともいずれかに応力腐食割れが発生するか著しい全面腐食が発生するところから好ましくないことが分かる。

【0025】

【発明の効果】

上述のように、この発明のNi基合金は塩酸を含む超臨界水環境下において耐応力腐食割れ性に優れているところから長期間の使用が可能となり、PCBまたはダイオキシンの無害化処分などの環境産業上優れた効果をもたらすものである。

なお、この発明のNi基合金は、上述の如く、塩酸を含む超臨界水環境下で使用する事が最も有効であるが、これに限定されるものではなく、硫酸、磷酸、フッ酸、硝酸を含む超臨界水環境や塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等塩化物塩を含む超臨界水環境、アンモニアを含む超臨界水環境でも使用可能であり、従って、宇宙関連廃棄物、原子力関連廃棄物、電子力関連廃棄物、一般産業廃棄物の処分用の超臨界水装置材料にも適用できる。

また、この発明のNi基合金を装置本体の反応チャンバーとして使用する際、外側をステンレス鋼等の強度用材料とし、内面にこの発明のNi基合金をクラッドやライニングしてもよい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 PCBやダイオキシン等の有機系有害物質を分解・酸化することによって生じる塩酸などの無機酸を含む超臨界水に対して優れた耐応力腐食割れ性を有するNi基合金およびこのNi基合金からなる超臨界水プロセス反応容器用部材を提供する。

【解決手段】 Cr: 28超～34%未満、W: 0.1超～1.0%未満、Mg: 0.001～0.05%、N: 0.001～0.04%、Mn: 0.05～0.5%を含有し、さらに必要に応じて、Nb: 1.0超～6%、Mo: 0.01～0.5%未満、Hf: 0.01～0.1%の1種または2種、Fe: 0.1～1.0%、Si: 0.01～0.1%の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、不可避不純物としてのC量を0.05%以下に調整した組成を有する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-232838
受付番号	50201190984
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 8月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 8月 9日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日 1992年 4月10日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号  
氏 名 三菱マテリアル株式会社